UEBER DIE

BEI DER OXYDATION DER CHINOLIN-ADDITIONSPRODUKTE

ENTSTEHENDEN

SUBSTITUIRTEN o-AMIDOBENZOËSÄUREN

UND UEBER

DAS ORTHO-BENZBETAÏN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

FRIEDRICH v. BOLZANO

AUS SCHLAN i. BÖHMEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

UEBER DIE

BEI DER OXYDATION DER CHINOLIN-ADDITIONSPRODUKTE

ENTSTEHENDEN

SUBSTITUIRTEN o-AMIDOBENZOËSÄUREN

UND UEBER

DAS ORTHO-BENZBETAÏN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

FRIEDRICH v. BOLZANO

AUS SCHLAN i. BÖHMEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1885.

SEINER THEUEREN MUTTER

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0086

Die Untersuchungen von Claus und Himmelmann [1]) haben gezeigt, dass die Additionsprodukte des Chinolins mit Halogenalkylen, die man als quaternäre Ammoniumhalogenüre aufzufassen hat, sich beim Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd wesentlich anders verhalten, als die analogen quaternären Verbindungen der Fettreihe; diese liefern quaternäre Ammoniumoxydhydrate, jene liefern in Aether leicht lösliche, braun gefärbte harzige Massen. Beim Behandeln des Chinolinbenzylchlorids mit Kalilauge erhielten Claus und Himmelmann eine Base, die sich an der Luft leicht zersetzt und deren salzsaures Salz mit dem Additionsprodukte identisch ist.

Diese abweichenden Erscheinungen boten die Veranlassung zu eingehenden Studien über die Struktur der Halogenalkyl-Additionsprodukte des Chinolins. Der weitere Verlauf der Untersuchungen über die aus den Additionsprodukten mit Kalilauge abgeschiedenen Basen führte

[1]) Berl. Ber. XIII, 2045.

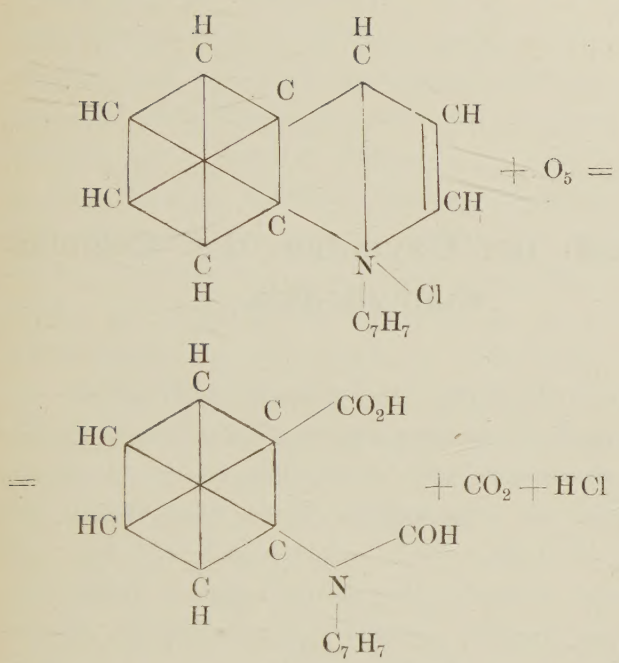
Hrn. Prof. Claus[1]) zu der Ansicht, dass man es hier mit einer neuen Klasse von Basen zu thun habe, bei deren Bildung aus den Additionsprodukten nicht Hydroxyl für Halogen eingeführt werde, sondern Halogenwasserstoff abgespalten, wobei der Alkylrest vom Stickstoff zu einem Kohlenstoffatom des Chinolinkerns wandert. Die Eigenschaften dieser Basen, die Zerlegbarkeit ihrer Salze durch Alkalien, ihre Löslichkeit in Aether, die Leichtigkeit, mit der ihre kohlensauren Salze die Kohlensäure abgeben,[2]) weisen denselben eine Stellung zwischen den tertiären Aminen und den Ammoniumoxydbasen an.

Ueber das Verhalten dieser Chinolin-Additionsprodukte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gaben die Untersuchungen von Claus und Glyckherr[3]) interessante Aufschlüsse. Während Chinolin bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali eine Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure) liefert, also bei der Oxydation der Benzolkern des Chinolins zerstört wird, unterliegt bei der Oxydation des Chinolinbenzylchlorids, wie Claus und Glyckherr fanden, der Pyridinkern der zerstörenden Wirkung des Oxydationsmittels, und es resultirt eine Benzyl-formyl-ortho-amido-benzoësäure: Das folgende Schema giebt diesem Vorgang Ausdruck.

[1]) Berl. Ber. XVIII, pag. 412.

[2]) Tosse, Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.
Berl. Ber. XVI, pag. 1277.

[3]) Glyckherr, Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.
Berl. Ber. XVI, pag. 1283.



Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Claus unternahm ich es, auf demselben Wege, durch Oxydation anderer Halogenalkyl-Additionsprodukte des Chinolins die entsprechenden substituirten Ortho-Amidobenzoësäuren darzustellen, um gleichzeitig einige noch unbekannte Derivate der Anthranilsäure zu studiren.

Zu besagten Oxydationsversuchen wählte ich Chinolinjodmethylat resp. Chlormethylat und das Brompropylat des Chinolins.

Versuch der Oxydation des Chinolinmethyljodids.

Das Jodmethylat des Chinolins ist zuerst von Williams[1]) beschrieben worden. Es entsteht beim Zusammengiessen von 10 Theilen Chinolin und 11 Theilen Methyljodid als schwefelgelbe Masse. Aus Wasser und Alkohol krystallisirt es in schönen gelben Nadeln. Da über einen eventuellen Krystallwassergehalt dieser Substanz keine Angaben gemacht sind, unterzog ich dieselbe einer Krystallwasserbestimmung.

Für ein Molekül Krystallwasser berechnen sich 6,22 % H_2O. Die Bestimmung ergab: 6,13 %.

Berechnet: 6,22 % H_2O
Gefunden: 6,13 % H_2O

Die entwässerte Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 136—137° C. (uncorr.).

Zur Oxydation wurden 10 Grm. des Jodmethylats in etwa 1 Liter Wasser gelöst und unter Erwärmen am

[1]) Journ. f. pr. Chemie 69, 352.

Wasserbade die entsprechende Menge Kaliumpermanganat-Lösung (16,4 gr. $KMnO_4$ gelöst in etwa 1 Liter Wasser) nach und nach hinzugefügt. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei ein rothbrauner, in überschüssiger Salzsäure löslicher Niederschlag ausfällt. Derselbe löst sich in Alkohol mit rothbrauner Farbe, beim Verdunsten der Lösung scheiden sich rothbraune platte Nadeln oder Blättchen ab, die am Platinblech erhitzt intensiv Joddämpfe entwickeln. Da ich auf diesem Wege nicht, wie ich wünschte, zur Methylformyl-Amidobenzoësäure gelangen konnte, ging ich daran das Chinolinmethyljodid erst in das entsprechende Chlorid überzuführen und dieses der Oxydation zu unterwerfen.

Darstellung des Chinolinmethylchlorids.

Chinolinjodmethylat wurde mit der erforderlichen Menge Chlorsilber in der Reibschale innig gemischt und mit Wasser längere Zeit am Wasserbade erhitzt. Die vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Abdampfen, bis nahezu zur Trockene, farblose, tafelförmige Krystalle von Chinolinmethylchlorid ab.

$$C_9 H_7 N. CH_3 Cl + H_2O$$

Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen in ihrem Krystallwasser bei 127° C. (uncorr.)

Die Krystallwasser-Bestimmung ergab 1 Molekül Krystallwasser:

Berechnet: 9,18 % H_2O
Gefunden: 8,81 % H_2O

Die entwässerte Substanz schmilzt bei etwa 136 bis 138° C. (uncorr.).

Während ich mich mit dieser Arbeit befasste, wurde diese Verbindung von Ostermayer[1]) durch Erhitzen

[1]) Berl. Ber. 1885. 591.

von Chinolin, Methylalkohol und conc. Salzsäure im geschlossenen Rohr dargestellt.

Ich benützte diese Methode zur Darstellung des Chinolinchlormethylats beim weiteren Fortgange meiner Arbeit, weil sie billiger ist als die Umsetzung des Jodmethylates mit Chlorsilber. Die Umsetzung des Chinolinjodmethylats in das Chlormethylat kann auch mittelst frisch dargestelltem Kupferchlorür bewerkstelligt werden. Quecksilberchlorid eignet sich hiezu wegen der entstehenden Doppelsalze nicht.

Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Chinolinjodmethylat.

Bei Gelegenheit eines Versuches, das Chlorsilber für die Umsetzung des Chinolinjodmethylats in Chlormethylat durch Quecksilberchlorid zu ersetzen, erhielt ich beim Vermischen der kalten Lösungen der beiden Körper einen voluminösen weissen Niederschlag. Bei der grossen Neigung des Quecksilberchlorids, mit Salzen organischer Basen Doppelsalze zu bilden, war zu erwarten, dass auch Jodmethylchinolin mit Quecksiberchlorid ein Doppelsalz liefern würde.

Beim Kochen dieses weissen Niederschlages mit Wasser löste sich ein Theil desselben im Wasser auf, wogegen ein zweiter Theil als schwefelgelbe, im Wasser absolut unlösliche Masse zurückblieb.

Aus der heissen wässrigen Lösung des ersten Theiles fiel beim Erkalten ein Aggregat schneeweisser Nädelchen heraus. Dieses Salz bleibt beim Trocknen unverändert und zeigt bei Behandlung mit verdünnten Säuren in der Kälte keine Ausscheidung von Quecksilberjodid; es schmilzt zwischen 180 und 185° C. (uncorr.) unter Gelbfärbung.

Die im Wasser unlösliche gelbe Masse wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich ein blass-röthlichgelbes Salz in kleinen Nädelchen ab, das beim Trocknen oder in Berührung mit Wasser sich unter Abscheidung von Quecksilberjodid zu zersetzen beginnt, welche Zersetzung durch Salpetersäure sehr rasch bewirkt wird. Das Doppelsalz schmilzt bei ca. 156° C. (uncorr.), wobei es sich gelb färbt.

Eine Quecksilberbestimmung mit dem in heissem Wasser leicht löslichen, schwer zersetzbaren, weissen Doppelsalze ergab folgendes Resultat:

0,428 gr. der Substanz lieferten 0,1845 gr. Hg S, entsprechend 0,1594 gr. Hg, oder 37,2 % Hg.

Für die Formel $C_9 H_7 N. CH_3 J, Hg Cl_2$ berechnen sich 36,9 % Hg.

Berechnet: 36,9 % Hg
Gefunden: 37,2 % Hg

Zur Bestimmung des an Jod gebundenen Quecksilbers im leicht zersetzlichen Salze wurden 0,5695 gr. desselben mit conc. Salpetersäure in der Wärme behandelt; es schieden sich 0,2155 gr. $Hg J_2$ ab, entsprechend 0,095 gr. Hg, oder 16,7 % Hg.

Für die Formel $C_9 H_7 N. CH_3 Cl, Hg J Cl$ berechnen sich für das an Jod gebundene Quecksilber 18,4 %.

Berechnet: 18,4 % Hg
Gefunden: 16,7 % Hg

Eine Bestimmung des Gesammtquecksilbergehaltes durch Fällen mit Schwefelwasserstoff ergab folgendes Resultat:

0,5995 gr. wurden in kochender verdünnter Salzsäure gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dabei wurden 0,2610 gr. HgS erhalten, entsprechend 0,225 gr. Hg, oder 37,53 %.

Für die Formel:

$C_9 H_7 N . CH_3 Cl, Hg J Cl$

berechnen sich 36,9 % Hg.

Berechnet: 36,9 % Hg
Gefunden: 37,53 % Hg.

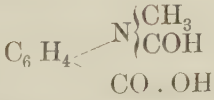
Die leichte Zersetzbarkeit des gelblichen Salzes ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass ein Chloratom mit einem Jodatom eine Umlagerung erfahren hat; diesem Salze würde demnach die Formel: $C_9H_7N . CH_3Cl, HgJ Cl$ zukommen, während dem weissen Salz wahrscheinlich die Strukturformel: $C_9H_7N . CH_3J, HgCl_2$ zukommt, da bei demselben eine Abscheidung von HgJ_2 nicht leicht stattfindet.

Oxydation des Chinolinchlormethylats.

10 gr. des Additionsproduktes wurden in 1 Liter Wasser gelöst, in einer geräumigen Schale am Wasserbade erhitzt und eine Lösung von 19 gr. Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser langsam zutropfen gelassen.

Die vom Braunstein abfiltrirte, weingelbe Flüssigkeit wurde mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und eingedampft. Beim Erkalten der möglichst concentrirten Lösung und auf eventuellen weiteren Zusatz einiger Tropfen Salzsäure scheidet sich die Methyl-formyl-Amidobenzoësäure in kleinen tafelförmigen Kryställchen ab. Die Mutterlauge, welche neben einem Theil der Säure auch noch Chlorkalium gelöst enthält, wurde weiter eingedampft und der feste Rückstand mit Alkohol extrahirt, in dem sich die Säure leicht löst. Letztere wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt.

Methyl-formyl-ortho-amidobenzoësäure.



Diese Verbindung krystallisirt in farblosen oder schwach gelblich gefärbten, wasserfreien Krystallblättchen, die einen schwachen, an Cumarin erinnernden Geruch

besitzen, in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 167° C. (uncorr).

Eine Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ergab folgendes Resultat:

0,2455 gr. der Substanz gaben 0,5465 gr. CO_2, entsprechend 0,1490 gr. C, oder 60,7% C.

Ferner 0,1233 gr. H_2O, entsprechend 0,0137 gr. H, oder 5,6% H.

Es berechnen sich für reine Säure:

C 60,3%; H 5,03%.

Berechnet: 60,3 % C
5,03% H.

Gefunden: 60,7 % C
5,6 % H.

Da die Oxydation in schwach alkalischer Lösung vorgenommen wurde, ist anzunehmen, dass ein Theil der Säure bereits entformylirt wurde, woraus sich auch die nicht ganz genaue Uebereinstimmung des Analysenresultates mit der theoretischen Berechnung erklären dürfte.

Methyl-ortho-amido-benzoësäure.

Dieselbe wurde aus der Methyl-formyl-amidobenzoësäure durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Neutralisation der alkalischen Lösung mit Essigsäure als voluminöse krystallinische Masse erhalten.

Bei dieser Entformylirung durch Kochen mit Kalilauge entweichen stechend riechende, alkalisch reagirende Dämpfe, die wohl von einer theilweisen Zersetzung der

Amidosäure unter Bildung einer Aminbase herrühren, es empfiehlt sich daher, um grössere Verluste zu vermeiden, eine möglichst vorsichtige Ausführung dieser Operation in verdünnter Lösung.

Die gewonnene Säure wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, und stellt so farblose Blättchen oder Nädelchen, die einen schwachen Farbenschimmer zeigen, dar. In Alkohol löst sie sich leicht zu einer violett fluorescirenden Flüssigkeit, in heissem Wasser ist sie nicht leicht, in kaltem schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 176° C. (uncorr.) Sie sublimirt zu schönen weissen nadelförmigen Krystallen, wobei jedoch eine partielle Zersetzung unter Bildung einer Anilinbase eintritt.

Eine Verbrennung im Sauerstoffstrom ergab folgende Resultate:

0,2436 gr. der Substanz gaben 0,5634 gr. CO_2 und 0,1363 gr. H_2O, entsprechend 0,1539 gr. C und 0,0151 gr. H. oder 63,18% C und 6,22% H.

Berechnet:	63,5 % C
	5,95 % H.
Gefunden:	63,18 % C
	6,22 % H.

Silbersalz der Methyl-o-amidobenzoësäure.

Aus der neutralen Lösung der Säure in Natronlauge fällt Silbernitratlösung einen voluminösen, weissen, sich rasch bräunenden Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist. Beim Erkalten fällt aus dieser Lösung das Silber-

salz als ein Aggregat weisser, seidenglänzender Nädelchen, die sich beim Trockenen rasch bräunen.

Eine Silberbestimmung der getrockneten Substanz ergab fogendes Resultat:

0,1645 gr. des Salzes gaben beim Glühen 0,070 gr. Ag, entsprechend 42,6 % Ag. Für die Formel:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH\,CH_3 \\ COO\,Ag \end{matrix}$$

berechnen sich 41,9 % Ag.

Berechnet: 41,9 % Ag.
Gefunden: 42,6 % Ag.

Barytsalz der Methyl-ortho-amidobenzoësäure.

Dasselbe wird erhalten, indem man die Säure mit Wasser und Baryumcarbonat kocht. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen, oder schwach gelblichen Blättchen.

Das Kaliumsalz der Methyl-o-amidobenzoësäure

wurde durch vorsichtige Neutralisation der Säure mit Kaliumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in gelblichen, im völlig reinen Zustand wohl farblosen Täfelchen.

Das salzsaure Salz der Methyl-o-amidobenzoësäure

wurde erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit conc. Salzsäure und Abdunstenlassen über Schwefelsäure. Es krystallisirt in wasserhellen Täfelchen.

Darstellung des Chinolinpropylbromids.

Gleiche Gewichtstheile Propylbromid und Chinolin wurden in verschlossenen Arzneiflaschen im Wasserbade 5—6 Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten der Flasche setzt sich das Additionsprodukt meist in grossen, schön ausgebildeten Krystallen am Glase an. Bei Anwendung von synthetischem Chinolin findet nur eine geringe Farbstoffbildung statt, so dass ein zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zur Reinigung des Präparates genügt. Aus wässeriger wie aus alkoholischer Lösung erhält man dasselbe in blassgelblichen Krystallen, die bei ca. 66 ° C. (uncorr.) in ihrem Krystallwasser schmelzen.

Zur Zeit befasst sich im hiesigen Universitätslaboratorium Hr. Colischonn mit dem Studium einiger Chinolinadditionsprodukte, und es ist demselben gelungen, speciell das Chinolinbrompropylat aus Chloroform mit einem Molekül Krystallchloroform krystallisirt zu erhalten.

Da die wasserhaltigen Krystalle schon über Schwefelsäure unter Wasserabgabe verwittern, musste die Wasserbestimmung mit lufttrockenen Krystallen vorgenommen werden. Dieselbe ergab 9,3 % Wasser. Für $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser berechnen sich 9,99 %.

Berechnet: 9,99 % H_2O.
Gefunden: 9,3 % H_2O.

Bis auf ca. 115° C. getrocknet verliert die Verbindung 1 Mol. Krystallwasser: das halbe Molekül wird bis zu 135° C. energisch festgehalten.

Die nahezu vollständig entwässerte Substanz schmilzt bei ca. 140° C. (uncorr.) Eine Brombestimmung der entwässerten Verbindung ergab:

0,2610 gr. ergaben 0,2095 gr. Ag Br, entsprechend 0,891 gr. Br, oder 34,1 %.

Für die wasserfreie Verbindung $C_9H_7N.C_3H_7.Br$ berechnen sich 34,5 % Br.

Berechnet: 34,5 % Br.
Gefunden: 34,1 % Br.

Oxydation des Chinolinpropylbromids.

10 gr. des Additionsproduktes wurden in einem Liter Wasser gelöst, in einer geräumigen Schale am Wasserbade erhitzt und eine Lösung von 15 gr. Kaliumpermanganat in einem Liter Wasser langsam eintropfen gelassen. Die vom Braunstein abfiltrirte weingelbe Lösung wurde mit Salzsäure bis zur Neutralisation versetzt, und auf

etwa ein Dritttheil des Volumens eingedampft. Beim weiteren Zusatz von Salzsäure zu dieser concentrirten Lösung entsteht ein weisser Niederschlag, der sich krystallinisch absetzt. Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und erhält man so die Propyl-formyl-amidobenzoësäure in nahezu farblosen Blättchen.

Propyl-formyl-ortho-amidobenzoësäure.

Farblose bis schwach gelbliche, seidenglänzende Blättchen, die in Alkohol leicht in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Schmelzpunkt 156° C. (uncorr.).

Eine Verbrennung der Substanz ergab: 0,1895 gr. lieferten 0,4342 gr. CO_2, entsprechend 62,48 % C und 0,0939 gr. H_2O, entsprechend 5,5 % H.

Für die reine Säure berechnen sich: 63,7 % C und 6,2 % H.

Berechnet:	63,7 % C
	6,2 % H.
Gefunden:	62,48 % C
	5,5 % H.

Propyl-ortho-amido-benzoësäure.

Durch vorsichtiges Kochen der Propyl-formyl-amidobenzoësäure mit alkoholischer Kalilauge kann der Formyl-

rest herausgenommen werden, und es entsteht so die Propyl-o-amidobenzoësäure, die aus der alkalischen Lösung am besten mit Essigsäure gefällt wird. Bei dieser Verseifung beobachtete ich wieder die Bildung stechend riechender, alkalisch reagirender Dämpfe, und zwar scheint diese Säure noch leichter der Zersetzung in eine Aminbase und Kohlensäure zu unterliegen, als die Methyl-amidobenzoësäure.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in farblosen Blättchen oder Nädelchen mit schwach violettem Lichtschimmer, die in Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt violette Fluorescenz. Die Säure sublimirt unter theilweiser Zersetzung in weissen Nadeln.

Schmelzpunkt 113—115° C. (uncorr.).

Eine Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrome ergab folgendes Resultat:

0,2212 gr. ergaben 0,5445 gr. CO_2 und 0,1517 gr. H_2O, entsprechend 0,1485 gr. C und 0,0168 gr. H, oder 67,13% C und 7,61% H.

Berechnet:	67,0 % C
	7,26 % H.
Gefunden:	67,13 % C
	7,61 % H.

Das **Silbersalz** dieser Säure wurde erhalten durch Fällung der Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von salpetersaurem Silber als voluminöser, sich rasch

braun färbender Niederschlag. Aus der heissen wässerigen Lösung krystallisirt das Silbersalz in farblosen, sich am Licht rasch zersetzenden tafelförmigen Kryställchen.

Das **Bariumsalz** der Propyl - o - amidobenzoësäure wurde erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in blassgelben Nädelchen oder Blättchen.

Die mit dem Namen **Betaïn** bezeichnete, auch Trimethylglycin oder Oxyneurin genannte Verbindung wurde fast gleichzeitig von Scheibler[1]) in der Rübenmelasse und von Liebreich als secundäres Zersetzungsprodukt des als Protagon bezeichneten Gehirnbestandtheils entdeckt. Synthetisch wurde dieselbe von Liebreich[2]) aus Trimethylamin und Monochloressigsäure, von Kraut[3]) aus Glycinsilber und Jodmethyl und von Griess[4]) aus Glycocoll und Jodmethyl in alkalischer Lösung erhalten. Es hat die Eigenschaften einer schwachen Base, die nur mit starken Säuren Salze bildet: andererseits verhält es sich wie eine salzartige Verbindung. Durch Schmelzen mit Aetzkali zerfällt es in Trimethylamin und Essigsäure. Die Eigenschaften des Betaïns scheinen darauf hinzuweisen, dass wir es hier mit einem durch innere Neutralisation entstandenen Salze einer Ammoniumbase zu thun haben

Der Name Betaïn, ursprünglich für Trimethyl-amido-

[1]) Scheibler, Berl. Ber. III, pag. 155.
[2]) Liebreich, Berl. Ber. II, pag. 12.
[3]) Kraut, Lieb. Ann. 182, pag. 180.
[4]) Griess, Berl. Ber. VIII, pag. 1406.

Essigsäure gebräuchlich, wurde später auf alle ähnlich constituirten Isomeren der Dialkylamidosäureester ausgedehnt.

Das der m-Amidobenzoësäure entsprechende Betaïn wurde von Griess[1]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf m-Amidobenzoësäure in Gegenwart von conc. Kalilauge in methyl-alkoholischer Lösung dargestellt.

Ausgehend von der bei der Oxydation des Chinolinchlormethylats gewonnenen Methyl-Amidobenzoësäure, unternahm ich es, das Trimethyl-ortho-benzbetaïn, einige seiner Salze, sowie ein interessantes Perjodid desselben darzustellen.

[1]) Griess, Berl. Ber. VI, pag. 585.

Darstellung des Trimethyl-ortho-benzbetaïns.

Bei der Darstellung dieses Betaïns verfuhr ich im Wesentlichen nach der von Griess[1]) für die Darstellung der Meta-Verbindung gegebenen Vorschrift. Methylamidobenzoësäure wurde mit Methylalkohol übergossen zweimal so viel Kalilauge, als zur Lösung und Neutralisation der Säure erforderlich ist, hinzugefügt und hierauf Jodmethyl im Verhältniss von zwei Molekülen auf ein Molekül der Säure eingetragen. Das Gemisch wurde drei Tage der Ruhe überlassen, sodann der Methylalkohol abdestillirt und mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt. Beim Zusatz einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure entsteht ein chokoladebrauner Niederschlag, der sich beim längeren Stehen in dunkelbraune, nadelförmige, grünlich schillernde Krystalle verwandelt. Die nähere Untersuchung dieser Krystalle ergab, dass dieselben ein Dijodid des jodwasserstoffsauren Betaïns sind.

Der Rest des Betaïns wurde in dieser Form mit einer Lösung von Jod in Jodkalium ausgefällt, das

[1]) Griess, Berl. Ber. VI, pag. 585.

Dijodid durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, in Wasser suspendirt und Wasserdampf eingeleitet; letzterer spaltet die zwei addirten Atome Jod ab, und es bleibt die nahezu farblose Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes übrig. Diese wurde mit Bleioxydhydrat behandelt, wobei sämmtliches Jod herausgenommen wird. Die Flüssigkeit wurde vom Jodblei abfiltrirt, das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von allem gelösten Blei befreit und dann bis zu starker Concentration eingedampft.

Beim Stehen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure schied sich das Betaïn in rosettenförmig gruppirten Nädelchen ab. Dieselben schmelzen in ihrem Krystallwasser bei 86° C. (uncorr.).

Das Ortho-Benzbetaïn ist im Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich. Mit Aetzkali geschmolzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Trimethylamin, das sich durch seinen charakteristischen Geruch sofort zu erkennen gibt. Denselben Geruch beobachtete ich beim Kochen des Betaïns mit concentrirter Kalilauge. Beim Erhitzen über 100° C. verliert es sein Krystallwasser, beginnt aber bald, sich braun zu färben, und verwandelt sich in eine harzige, dunkelbraune Masse, die beim Erkalten nicht mehr erstarrt.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,185 gr. der Substanz zeigten beim Erhitzen auf 105° C. einen Verlust von 0,019 gr., entsprechend 10,29% H_2O.

Für die Formel:

$$C_6 H_4 . CO_2 . N(CH_3)_3 + H_2O$$

berechnen sich 9,1 % H_2O.

Berechnet: 9,1 % H_2O.
Gefunden: 10,29 % H_2O.

Jodwasserstoffsaures Trimethyl-ortho-benzbetaïn:

$$(C_6 H_4 . N(CH_3)_3 . CO_2), HJ + H_2O.$$

Dieses Salz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen farblosen prismatischen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 167° C. (uncorr.). Eine Krystallwasserbestimmung der lufttrockenen Krystalle ergab 1 Molekül Krystallwasser.

0,2085 gr. der Substanz zeigten beim Erhitzen über 100° C. einen Verlust von 0,012 gr., entsprechend 5,75 % H_2O.

Berechnet: 5,54 %
Gefunden: 5,75 %

Mit dem wasserfreien Salz wurde eine Jodbestimmung durch Fällen mit salpetersaurem Silber ausgeführt.

0,1965 gr. der wasserfreien Substanz gaben 0,149 gr. Ag J, entsprechend 0,097 gr. J, also 40,2 % J.

Für die Formel:

$$(C_6 H_4 . N(CH_3)_3 . CO_2), HJ$$

berechnen sich 40,13 % Jod.

Berechnet: 40,13 % J.
Gefunden: 40,2 % J.

Dijodid des jodwasserstoffsauren Trimethyl-ortho--Benzbetains.

$(C_6\,H_4\,.\,N(CH_3)_3\,.\,CO_2),\,HJ\,.\,J_2.$

Dieses Perjodid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grünlich schillernden, braunen bis schwarzen Nadeln; es schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 135° C. (uncorr.). Suspendirt man dasselbe in Wasser und lässt es kochen, oder leitet besser Wasserdampf ein, so löst es sich allmählig unter Abgabe von Joddämpfen und Entfärbung der Flüssigkeit auf. Die Lösung enthält das jodwasserstoffsaure Salz des Betaïns.

Eine rohe, aber immerhin zuverlässige Bestimmung des addirten Molekül's Jod wurde vorgenommen, indem 0,3040 gr. des Dijodids in Wasser suspendirt und Wasserdampf eingeleitet wurde, die farblose Lösung wurde eingedampft, das jodwasserstoffsaure Salz getrocknet und gewogen. Es ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,142 gr. entsprechend 46,7 % Jod.

Für die Formel:

$$\underbrace{(C_6\,H_4\,.\,N(CH_3)_3\,.\,CO_2)},\,\underbrace{HJ\,.\,J_2}$$

berechnen sich 45,3 % J.

Das Dijodid ist in Wasser schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich.

Beim Erhitzen über 100° C. beginnt es sich unter Jodabgabe zu zersetzen; ebenso scheint es beim Stehen über Schwefelsäure eine theilweise Zersetzung zu erleiden.

Platindoppelsalz des Trimethyl-ortho-benzbetaïns:

$$\left[(C_6H_4 . N(CH_3)_3 . CO_2) . H Cl\right]_2 . Pt Cl_4 + 4 H_2O.$$

Die Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes wurde durch Umsetzung mit fein vertheiltem Chlorsilber in das salzsaure Salz übergeführt und dieses nach Zusatz von etwas Alkohol und Aether mit Platinchlorid versetzt. Beim längeren Stehen schieden sich goldgelbe Nadeln ab, die einen Schmelzpunkt von 205° C. (uncorr.) zeigen.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,171 gr. der lufttrockenen Substanz wurden bei 110° C. getrocknet, wobei sich ein Gewichtsverlust von 0,014 gr. ergab, entsprechend 8,12% H_2O.

Für 4 Moleküle Krystallwasser berechnen sich 8,5% H_2O

Berechnet: 8,5 % H_2O.
Gefunden: 8,12 % H_2O.

Mit 0,157 gr. des wasserfreien Salzes wurde sodann eine Platinbestimmung vorgenommen: dieselbe ergab 0,040 gr. Pt, also 25,46% Pl.

Für die Formel:

$$\left[(C_6H_4 . N.(CH_3)_3 . CO_2) . H Cl\right]_2 . Pt Cl_4$$

berechnen sich 25,58% Pt.

Berechnet: 25,58% Pt.
Gefunden: 25,46% Pt.

Eine Verbrennung des wasserfreien Platindoppelsalzes ergab folgendes Resultat:

0,3207 gr. der Substanz lieferten 0,3626 gr. CO_2, entsprechend 0,0989 gr. C, oder 30,84% C.

Ferner 0,1071 gr. H_2O, entsprechend 0,0119 gr. H, oder 3,7 % H.

Für die Formel:

$$\left[(C_6H_4 \cdot (CH_3)_3 \cdot CO_2) \cdot HCl\right]_2 \cdot PtCl_4$$

berechnen sich 31,16 % C und 3,6 % H.

Berechnet:	31,16 % C
	3,6 % H.
Gefunden:	30,84 % C
	3,7 % H.

Der Umstand, dass das Orthobenzbetaïn sich beim Erhitzen leicht zersetzt, unter Bildung harziger Produkte, und dass es ferner schon beim Kochen mit concentrirter Kalilauge unter Abscheidung von Trimethylamin zerfällt, berechtigt zu der Annahme, dass wir es hier mit einer weit weniger stabilen Verbindung zu thun haben, als die von Griess dargestellte m-Verbindung ist.

Die Eigenthümlichkeit, Perjodide zu liefern, ist in neuerer Zeit bei einer Anzahl von Betaïnen beobachtet worden, so auch bei dem von Claus und Muchall[1]) dargestellten Chinolinbenzylbetaïn, das der Chinolinbenzylcarbonsäure entspricht.

Interessant ist die von Hrn. Prof. Claus[2]) in Gemeinschaft mit Happ gemachte Beobachtung, dass das der Chinolin-p-Sulfonsäure entsprechende Chinolinäthylsulfobetaïn die Fähigkeit, Halogene zu addiren, nicht besitzt.

---

[1]) Noch nicht veröffentlichte Untersuchung.

[2]) dto.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Ad. Claus ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im November 1885.

Friedrich von Bolzano.